



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 4 8 7 5
Application Number:

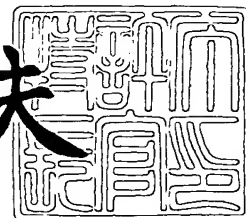
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 4 8 7 5]


出 願 人 大日本スクリーン製造株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



 **【書類名】** 特許願

【整理番号】 1501403319

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304
H01L 21/306
C23F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の
1 大日本スクリーン製造株式会社内

【氏名】 泉 昭

【発明者】

【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の
1 大日本スクリーン製造株式会社内

【氏名】 佐野 謙一

【特許出願人】

【識別番号】 000207551

【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の
1

【氏名又は名称】 大日本スクリーン製造株式会社

【代表者】 石田 明

【代理人】

【識別番号】 100088948

【弁理士】

【氏名又は名称】 間宮 武雄

【電話番号】 075-313-0680

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-328018

【出願日】 平成14年11月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055930

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006224

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 1 の工程と、

酸性液またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 2 の工程と、

を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 アルカリ性液がアンモニア水である請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 3】 アルカリ性液が水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 4】 アルカリ性液が、アンモニア水に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えたものである請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 5】 アルカリ性液の pH 値が 12 以上である請求項 4 記載の基板処理方法。

【請求項 6】 アルカリ性液が酸化剤を含む請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 7】 酸化剤が過酸化水素である請求項 6 記載の基板処理方法。

【請求項 8】 アルカリ性液が界面活性剤を含む請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 9】 第 1 の工程および第 2 の工程が複数回繰り返される請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 10】 エッチング液または酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 11】 酸性液が塩酸である請求項 1 ないし請求項 10 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 12】 エッチング液がフッ酸である請求項 1 ないし請求項 11 の

いずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 13】 基板を保持する基板保持手段と、

アルカリ性液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第1の二流体ノズルと、

酸性液またはエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第2の二流体ノズルと、
を備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 14】 アルカリ性液がアンモニア水である請求項 13 記載の基板処理装置。

【請求項 15】 アルカリ性液が水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である請求項 13 記載の基板処理装置。

【請求項 16】 アルカリ性液が、アンモニア水に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えたものである請求項 13 記載の基板処理装置。

【請求項 17】 アルカリ性液の pH 値が 12 以上である請求項 16 記載の基板処理装置。

【請求項 18】 アルカリ性液が酸化剤を含む請求項 13 ないし請求項 17 のいずれかに記載の基板処理装置。

【請求項 19】 酸化剤が過酸化水素である請求項 18 記載の基板処理装置。

【請求項 20】 アルカリ性液が界面活性剤を含む請求項 13 ないし請求項 17 のいずれかに記載の基板処理装置。

【請求項 21】 基板を保持する基板保持手段と、
エッチング液または酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する二流体ノズルと、
を備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 22】 酸性液が塩酸である請求項 13 ないし請求項 21 のいずれかに記載の基板処理装置。

【請求項 23】 エッチング液がフッ酸である請求項 13 ないし請求項 22 のいずれかに記載の基板処理装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

この発明は、半導体ウエハ、液晶表示装置用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光ディスク用基板等の基板の表面を洗浄する基板処理方法および基板処理装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

例えば半導体装置の製造プロセスでは各種段階において、半導体ウエハの表面に粒子状のパーティクルや各種金属汚染物質が付着する。このため、ウエハの表面を洗浄して、それらパーティクルや金属汚染物質を基板表面から除去する必要がある。ウエハの洗浄方法としては、従来から、多数枚のウエハを一度に洗浄液中に浸漬させて洗浄処理するバッチ方式が用いられている。また、洗浄液として、アンモニア水と過酸化水素水との混合液や塩酸と過酸化水素水との混合液などの薬液が使用されており、目的に応じてそれらの薬液にフッ酸等の薬液を組み合わせた洗浄液も使用されている。このバッチ式の浸漬洗浄方法では、1ロット単位の処理時間は長くなるが、多数枚のウエハを同時に処理するため、一定の生産性は確保される。

【0003】

一方、種々の処理上の利点から、ウエハを1枚ずつ水平姿勢に保持して鉛直軸回りに回転させながら、その基板の表面へ洗浄液を供給して洗浄処理する枚葉式の洗浄方法も行われている。この枚葉式の洗浄方法において大きな問題となるのは生産性であり、ウエハ1枚当りの処理時間を如何に短縮するかが重要な課題となる。このために、枚葉式の洗浄方法に適した洗浄プロセスが種々開発されている。例えば、洗浄液としてオゾン水と希フッ酸とを組み合わせることで、より、汚染除去性能の向上と処理時間の短縮化を実現させる方法が提案されている。この方法では、まず、ウエハの表面へオゾン水を供給してウエハ表面を酸化し、次に、ウエハの表面へ希フッ酸を供給して、ウエハ表面の酸化層のみを選択的にエッチングする。これにより、ウエハ表面に付着した金属汚染物質が酸化層

と共にウエハ表面から除去される。また、パーティクルを支持していたウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも除去される（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-256211号公報（第2-3頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、洗浄液としてオゾン水と希フッ酸とを組み合わせる使用を上記した方法は、オゾン水自体にはパーティクル除去能力が無いので、パーティクル除去効果の点で問題がある。また、上記方法では、フッ酸を用いて金属汚染物質やパーティクルをウエハの表面から除去するため、ウエハ表面の層を厚くエッチングする必要がある、ウエハ表面のエッチング量が多くなる、といった問題点がある。

【0006】

この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、枚葉方式で基板の洗浄を行う場合において、基板の表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的にかつ短時間で除去することができ、基板表面のエッチング量が多くなることもない基板処理方法を提供すること、ならびに、その方法を好適に実施することができる基板処理装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理方法において、アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第1の工程と、酸性液またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第2の工程と、を有することを特徴とする基板処理方法。

【0008】

請求項2に係る発明は、請求項1記載の方法において、アルカリ性液がアンモ

ニア水であることを特徴とする。

【0009】

請求項3に係る発明は、請求項1記載の方法において、アルカリ性液が水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、「TMAH」という）の水溶液であることを特徴とする。

【0010】

請求項4に係る発明は、請求項1記載の方法において、アルカリ性液が、アンモニア水にTMAH水溶液を加えたものであることを特徴とする。

【0011】

請求項5に係る発明は、請求項4記載の方法において、アルカリ性液のpH値が12以上であることを特徴とする。

【0012】

請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の方法において、アルカリ性液が酸化剤を含むことを特徴とする。

【0013】

請求項7に係る発明は、請求項6記載の方法において、酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする。

【0014】

請求項8に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の方法において、アルカリ性液が界面活性剤を含むことを特徴とする。

【0015】

請求項9に係る発明は、請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の方法において、第1の工程および第2の工程を複数回繰り返すことを特徴とする。

【0016】

請求項10に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理方法において、エッチング液または酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄することを特徴とする。

【0017】

請求項11に係る発明は、請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の方法

において、酸性液が塩酸であることを特徴とする。

【0018】

請求項12に係る発明は、請求項1ないし請求項11のいずれかに記載の方法において、エッチング液がフッ酸であることを特徴とする。

【0019】

請求項13に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理装置において、基板を保持する基板保持手段と、アルカリ性液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第1の二流体ノズルと、酸性液またはエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第2の二流体ノズルと、を備えたことを特徴とする。

【0020】

請求項14に係る発明は、請求項13記載の装置において、アルカリ性液がアンモニア水であることを特徴とする。

【0021】

請求項15に係る発明は、請求項13記載の装置において、アルカリ性液がTMAH水溶液であることを特徴とする。

【0022】

請求項16に係る発明は、請求項13記載の装置において、アルカリ性液が、アンモニア水にTMAH水溶液を加えたものであることを特徴とする。

【0023】

請求項17に係る発明は、請求項16記載の装置において、アルカリ性液のpH値が12以上であることを特徴とする。

【0024】

請求項18に係る発明は、請求項13ないし請求項17のいずれかに記載の装置において、アルカリ性液が酸化剤を含むことを特徴とする。

【0025】

請求項19に係る発明は、請求項18記載の装置において、酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする。

【0026】

請求項20に係る発明は、請求項13ないし請求項17のいずれかに記載の装置において、アルカリ性液が界面活性剤を含むことを特徴とする。

【0027】

請求項21に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理装置において、基板を保持する基板保持手段と、エッチング液または酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する二流体ノズルと、を備えたことを特徴とする。

【0028】

請求項22に係る発明は、請求項13ないし請求項21のいずれかに記載の装置において、酸性液が塩酸であることを特徴とする。

【0029】

請求項23に係る発明は、請求項13ないし請求項22のいずれかに記載の装置において、エッチング液がフッ酸であることを特徴とする。

【0030】

請求項1に係る発明の基板処理方法によると、第1の工程においてアルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射される。この際、基板表面への液滴の噴射による衝突時の運動エネルギーにより、基板の表面に付着したパーティクルが物理的に除去される。そして、洗浄液としてアルカリ性液が液滴噴射と組み合わせて用いられることにより、基板の表面から離脱したパーティクルは、ゼータ電位による粒子間の静電的反発力によって基板表面に再付着することが化学的に防止される。このようにして、パーティクルが効果的にかつ短時間で基板の表面から除去される。また、アルカリ性液は液滴の状態で基板の表面へ噴射されるので、基板自体に過度の衝撃力が加わることはない。したがって、例えば基板が半導体ウエハで、その表面にパターンが形成されているような場合でも、アルカリ性液の液滴によってパターンが損傷を受けることはない。

【0031】

また、第2の工程においても塩酸等の酸性液またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射されるので、第1の工程と同様にして

、基板の表面に付着したパーティクルがより完全に物理的に除去され、また、金属汚染物質が物理的に除去される。このため、薬液の使用量を低減することができる。さらに、酸性液もしくはエッチング液あるいは酸性液およびエッチング液が基板の表面へ供給されることにより、貴金属を含む金属汚染物質が化学的に溶解させられて基板表面から除去される。そして、第1の工程でパーティクルは基板の表面からほとんど除去されているので、基板表面からパーティクルを除去するためにエッチング量を多くする必要は無い。

【0032】

また、アルカリ性液が基板の表面へ供給されることにより、基板表面に付着している貴金属以外の金属汚染物質は、アルカリ性液によって主として水酸化物に変化させられ、基板の極く表面の層（最表面の自然酸化膜中）に補足される。続く第2の工程において、塩酸等の酸性液もしくは好適な割合で酸性液を含むエッチング液が基板の表面へ供給されることにより、あるいは、基板表面へ供給されるエッチング液が酸であることにより、特に、例えば塩酸濃度の高い液が基板の表面へ供給されることにより、高い酸化還元電位によって金属の水酸化物から金属が金属陽イオンとなって速やかに溶出し、金属酸化物を酸処理して溶出させる場合に比べてより短時間で金属汚染物質を基板表面から除去することができ、基板のエッチング量が非常に少なくても、十分に金属汚染を除去することができる。

【0033】

請求項2に係る発明の方法では、アルカリ性液としてアンモニア水を用いることにより、上記したアルカリ性液による作用が確実に奏される。また、銅などはアンモニア水に溶解して基板の表面から除去される。

【0034】

請求項3に係る発明の方法では、アルカリ性液としてTMAH水溶液を用いることにより、上記したアルカリ性液による作用が確実に奏される。

【0035】

請求項4に係る発明の方法では、アルカリ性液として、アンモニア水にTMAH水溶液を加えたものを用いることにより、上記したアルカリ性液による作用が

確実に奏される。また、銅などはアンモニア水に溶解して基板の表面から除去される。そして、アンモニア水単独では、その濃度を高くしても pH 値を 12 以上に上げることは不可能であるが、TMAH 水溶液をアンモニア水に加えることにより、アルカリ性液の pH 値を 12 以上に上げることが可能になる。

【0036】

請求項 5 に係る発明の方法では、アルカリ性液の pH 値が 12 以上とされることにより、特に金属汚染物質の除去性能がより高まる。

【0037】

請求項 6 に係る発明の方法では、アルカリ性液が酸化剤を含むことにより、例えば、請求項 7 に係る発明の方法のようにアルカリ性液が過酸化水素を含むことにより、例えば基板がシリコンウエハであれば、第 1 の工程でウエハの表面にシリコン酸化膜が形成される。続く第 2 の工程において、エッチング液もしくは塩酸を含むエッチング液が基板の表面へ供給されるときは、ウエハ表面の酸化膜が選択的にエッチングされる。これにより、ウエハの表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共にウエハ表面から除去される。また、第 1 の工程後にウエハの表面にパーティクルが僅かに残存していたとしても、ウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）される。また、アルカリ性液が過酸化水素を含むことにより、基板の表面荒れが低減させられ、洗浄処理後においても処理前と同等の基板表面の粗さ（滑らかさ）が維持される。

【0038】

請求項 8 に係る発明の方法では、アルカリ性液が表面活性剤を含むことにより、基板の表面荒れが低減させられ、洗浄処理後においても処理前と同等の基板表面の粗さ（滑らかさ）が維持される。

【0039】

請求項 9 に係る発明の方法では、第 1 の工程および第 2 の工程が複数回繰り返されることにより、基板の表面からパーティクルがより完全に除去される。また、第 1 の工程において、アルカリ性液による金属汚染物質の、水酸化物への変化が促進され、続く第 2 の工程において、上記した酸処理による金属水酸化物の溶解によって金属汚染物質がより効果的に基板表面から除去される。

【0040】

請求項10に係る発明の基板処理方法によると、エッチング液または塩酸等の酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射される。この際、基板表面への液滴の噴射による衝突時の運動エネルギーにより、基板の表面に付着したパーティクルが物理的に除去される。また、基板の表面に既に自然酸化膜が形成されている場合に、エッチング液によって基板表面の酸化膜が選択的にエッチングされる。これにより、基板の表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共に基板表面から除去されるとともに、基板表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）される。また、エッチング液に塩酸等の酸性液が含まれているときは、金属汚染物質の溶解力が高まるので、基板の表面を僅かにエッチングするだけで金属汚染物質を基板表面から除去することができる。したがって、基板表面のエッチング量をより少なくすることができる。

【0041】

請求項11に係る発明の方法では、酸性液として塩酸を用いることにより、上記した酸性液による作用が確実に奏される。

【0042】

請求項12に係る発明の方法では、エッチング液としてフッ酸を用いることにより、上記したエッチング液による作用が確実に奏される。

【0043】

請求項13に係る発明の基板処理装置においては、第1の二流体ノズルにより、アルカリ性液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板保持手段に保持された基板の表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。また、第2の二流体ノズルにより、塩酸等の酸性液またはエッチング液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。このように第1の二流体ノズルおよび第2の二流体ノズルを備えた装置を使用することにより、請求項1に係る発明の上記作用が奏される。

【0044】

請求項14に係る発明の装置では、請求項2に係る発明の上記作用が奏される

。

【 0 0 4 5 】

請求項 1 5 に係る発明の装置では、請求項 3 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 4 6 】

請求項 1 6 に係る発明の装置では、請求項 4 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 4 7 】

請求項 1 7 に係る発明の装置では、請求項 5 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 4 8 】

請求項 1 8 に係る発明の装置では、請求項 6 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 4 9 】

請求項 1 9 に係る発明の装置では、請求項 7 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 5 0 】

請求項 2 0 に係る発明の装置では、請求項 8 に係る発明の上記作用が奏される。

。

【 0 0 5 1 】

請求項 2 1 に係る発明の基板処理装置においては、二流体ノズルにより、エッチング液または塩酸等の酸性液を含むエッチング液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板保持手段に保持された基板の表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。このように二流体ノズルを備えた装置を使用することにより、請求項 1 0 に係る発明の上記作用が奏される。

【 0 0 5 2 】

請求項 2 2 に係る発明の装置では、請求項 1 1 に係る発明の上記作用が奏される。

【 0 0 5 3 】

請求項 23 に係る発明の装置では、請求項 12 に係る発明の上記作用が奏される。

【0054】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の好適な実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0055】

図1ないし図3は、この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の構成の1例を示し、図1は、装置の平面図であり、図2は、図1中に矢印Aで示す方向から見た装置の要部を端面で示した概略構成図であり、図3は、図1中に矢印Bで示す方向から見た装置の要部を端面で示した概略構成図である。なお、図2では、エッチング液供給機構の図示を省略し、図3では、アンモニア水および過酸化水素水の供給機構の図示を省略している。

【0056】

この基板処理装置は、基板、例えば半導体ウエハWを水平姿勢に支持する円板状のスピンベース10を備えている。このスピンベース10の上面側周縁部には、ウエハWの周縁部を把持する複数本、例えば6本のチャックピン12が、円周方向に等配されて植設されている。チャックピン12は、ウエハWの下面側周縁部に当接してウエハWを支持する支持部12aと、支持部12a上に支持されたウエハWの外周端面を押圧してウエハWを固定する固定部12bとから構成されている。そして、チャックピン12の固定部12bは、詳細な構造は図示していないが、ウエハWの外周端面を押圧してウエハWを固定する状態とウエハWの外周端面から離脱してウエハWを開放する状態とを切り替えることができるようになっている。

【0057】

スピンベース10の中心部には、透孔14が形成されており、その透孔14に連通するように、スピンベース10の下面側に円筒状回転支軸16が垂設されている。円筒状回転支軸16の周囲には、基台板18上に固着された有蓋円筒状のケーシング20が配設されている。そして、円筒状回転支軸16は、基台板18およびケーシング20に、それぞれ軸受22、24を介して鉛直軸回りに回転自

在に支持されている。ケーシング 2 0 内には、基台板 1 8 上に固定されてモータ 2 6 が配設されている。モータ 2 6 の回転軸には駆動側プーリ 2 8 が固着され、一方、円筒状回転支軸 1 6 には従動側プーリ 3 0 が嵌着されていて、駆動側プーリ 2 8 と従動側プーリ 3 0 とにベルト 3 2 が掛け回されている。これらの機構により、円筒状回転支軸 1 6 が回転させられ、円筒状回転支軸 1 6 の上端に固着されたスピンベース 1 0 に保持されたウエハ W が、水平面内で回転させられるようになっている。また、円筒状回転支軸 1 6 の中空部には、洗浄液供給源に流路接続されたノズル 3 4 が挿通されている。このノズル 3 4 の上端吐出口からは、スピンベース 1 0 に保持されたウエハ W の下面中央部に向けて洗浄液が吐出されるようになっている。

【 0 0 5 8 】

ケーシング 2 0 の周囲には、それを取り囲むように配置された円筒壁部 3 6、および、この円筒壁部 3 6 と一体に形成されケーシング 2 0 の円筒部外周面の下端部に接続した底壁部 3 8 が、基台板 1 8 上に固着されて配設されている。そして、ケーシング 2 0 の円筒部と円筒壁部 3 6 と底壁部 3 8 とで回収槽 4 0 が構成される。回収槽 4 0 の底部をなす底壁部 3 8 は、縦断面が V 字形状に形成されており、底壁部 3 8 には排液用孔 4 2 が形設されている。また、基台板 1 8 には、排液用孔 4 2 に連通するように排液口 4 4 が形設されており、図示していないが、排液口 4 4 には、洗浄液回収タンクに流路接続された回収用配管が連通接続されている。

【 0 0 5 9 】

円筒壁部 3 6 の側方には、図 2 に示すように、アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液からなる洗浄液の供給機構 4 6 が配設されている。洗浄液供給機構 4 6 は、スピンベース 1 0 に保持されたウエハ W の上方にその表面と対向するように吐出口が配置される二流体ノズル 4 8 を備えている。二流体ノズル 4 8 は、アーム 5 0 の先端部に固着されており、アーム 5 0 は、アーム保持部 5 2 によって片持ち式に水平姿勢で保持されている。アーム保持部 5 2 は、鉛直方向に配設された回転支軸 5 4 の上端部に固着されている。回転支軸 5 4 は、ノズル移動機構 5 6 に連結されており、ノズル移動機構 5 6 によって回動させられると

もに上下方向に往復移動させられる。そして、ノズル移動機構 56 を駆動させることにより、二流体ノズル 48 を水平面内において揺動させ、二流体ノズル 48 をウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させることができ、また、二流体ノズル 48 をウエハ W の表面に対して接近および離間させることができる構成となっている。また、二流体ノズル 48 を保持したアーム 50 は、図 1 に二点鎖線で示すように、円周壁部 36 の外方位置に退避させることができるようになっている。なお、ノズル移動機構は、図示例のものに限らず、各種の機構を採用し得る。

【0060】

二流体ノズル 48 は、図 4 に縦断面図を示すように、軸心部に貫通孔 60 を有する管状の液体供給ノズル部 58 と、このノズル部 58 の外周を取り囲むように一体的に固着され、下半部内周面が凹状に段付き面とされて、その段付き面と液体供給ノズル部 58 の下半部外周面との間に環状孔 64 が形成された円筒状の気体供給ノズル部 62 とから構成されている。液体供給ノズル部 58 の吐出口と気体供給ノズル部 62 の環状吐出口とは、同心状に配置されている。また、気体供給ノズル部 62 の環状孔 64 は、環状吐出口が液体供給ノズル部 58 の貫通孔 60 の延長線上の一点を指向するように吐出口付近がテーパ状となっている。さらに、気体供給ノズル部 62 の下端部は、液体供給ノズル部 58 の下端より下方へ環状に延設されて、液体供給ノズル部 58 の吐出口および気体供給ノズル部 62 の環状吐出口がそれぞれ臨み外部に大きく開口した噴射口 66 となっている。

【0061】

液体供給ノズル部 58 の貫通孔 60 には、アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液からなる洗浄液の供給源（図示せず）に流路接続された洗浄液供給用配管 68 が連通接続されている。洗浄液供給用配管 68 には、開閉制御弁 70 が介挿されている。また、気体供給ノズル部 62 には、環状孔 64 に連通するようにエアー導入管 72 が配設されており、エアー導入管 72 に、圧縮空気源（図示せず）に流路接続されたエアー供給用配管 74 が連通接続されている。エアー供給用配管 74 には、開閉制御弁 76 が介挿されている。

【0062】

上記した構成の二流体ノズル 4 8 では、開閉制御弁 6 8 を開き、洗浄液供給源から洗浄液供給用配管 6 8 を通って液体供給ノズル部 5 8 へ洗浄液（アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液）を供給すると、洗浄液が液体供給ノズル部 5 8 の下端吐出口から真っ直ぐ下向きに吐出される。一方、開閉制御弁 7 6 を開き、圧縮空気源からエアー供給用配管 7 4 を通ってエアー導入管 7 2 へ圧縮空気を送給すると、圧縮空気は、気体供給ノズル部 6 2 の環状孔 6 4 を通って環状吐出口から吐出される。気体供給ノズル部 6 2 の環状吐出口から吐出された圧縮空気は、液体供給ノズル部 5 8 の貫通孔 6 0 の延長線上の一点に収束するように進み、このため、液体供給ノズル部 5 8 の下端吐出口から下向きに直進する洗浄液と衝突する。これにより、洗浄液と圧縮空気とが混合されて液滴が生成され、液滴 7 7 は、噴射口 6 6 からわずかに円錐状に拡がりながら噴出し、ウエハ W の表面へ噴射される。

【 0 0 6 3 】

また、円筒壁部 3 6 の別の側方には、図 3 に示すように、フッ酸等のエッチング液の供給機構 7 8 が配設されている。エッチング液供給機構 7 8 は、スピンベース 1 0 に保持されたウエハ W の上方にその表面と対向するように吐出口が配置される二流体ノズル 8 0 を備えている。二流体ノズル 8 0 は、アーム 8 2 の先端部に固着されており、アーム 8 2 は、アーム保持部 8 4 によって片持ち式に水平姿勢で保持されている。アーム保持部 8 4 は、鉛直方向に配設された回転支軸 8 6 の上端部に固着されている。回転支軸 8 6 は、ノズル移動機構 8 8 に連結されており、ノズル移動機構 8 8 によって回転させられるとともに上下方向に往復移動させられる。そして、ノズル移動機構 8 8 を駆動させることにより、二流体ノズル 8 0 を水平面内において揺動させ、二流体ノズル 8 0 をウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させることができ、また、二流体ノズル 8 0 をウエハ W の表面に対して接近および離間させることができる構成となっている。また、二流体ノズル 8 0 を保持したアーム 8 2 は、図 1 に二点鎖線で示す位置から実線で示す位置へ回転させて、円筒壁部 3 6 の外方位置に退避させることができるようになっている。なお、ノズル移動機構は、図示例のものに限らず、各種の機構を採用し得る。

【0064】

二流体ノズル 80 は、図 5 に縦断面図を示すように、下方に向かって細くなる貫通孔 92 を軸心部に有するエアー導入管 90 と、このエアー導入管 90 の外周を取り囲むように一体的に固着され、軸心部に貫通孔 98 を有する液体導入管部 96 が一体形成された円筒状の液体導入筒 94 と、上部が大径に形成され下部が小径の直管状に形成されて中間部がテーパ状に形成され、液体導入筒 94 の下部に上端部が嵌挿されて固着されるとともに、上端部にエアー導入管 90 の下端部が間隙を設けて挿入された液滴生成管 100 とから構成されている。エアー導入管 90 の下部は、外径が小さくなるように形成されていて、そのエアー導入管 90 の下部外周面と液体導入筒 94 の内周面との間に環状の隙間が形成されており、その隙間が液体導入管部 96 の貫通孔 96 と連通して環状通路 102 となっている。また、エアー導入管 90 の下端部外周面と液滴生成管 100 の上端部内周面との間に形成された隙間が、環状通路 102 に流路的に接続し液滴生成管 100 の内部に開口する環状吐出路 104 となっている。そして、液滴生成管 100 の下端が噴射口 101 となっている。

【0065】

エアー導入管 90 の貫通孔 92 には、圧縮空気源（図示せず）に流路接続されたエアー供給用配管 106 が連通接続されている。エアー供給用配管 106 には、開閉制御弁 108 が介挿されている。また、液体導入筒 94 に一体形成された液体導入管部 96 の貫通孔 98 には、液体供給用配管 110 が連通接続され、液体供給用配管 110 に、塩酸を含むエッチング液の供給源（図示せず）に流路接続されたエッチング液供給用配管 112、および、純水供給源（図示せず）に流路接続された純水供給用配管 114 が、それぞれ連通接続されている。エッチング液供給用配管 112 および純水供給用配管 114 には、開閉制御弁 116、118 がそれぞれ介挿されている。

【0066】

上記した構成の二流体ノズル 80 では、開閉制御弁 116 を開き（このとき開閉制御弁 118 は閉じられる）、エッチング液供給源からエッチング液供給用配管 112 および液体供給用配管 110 をそれぞれ通って液体導入筒 94 の液体導

入管部 96 へエッチング液、例えば塩酸を含むフッ酸（エッチング液）を供給すると、エッチング液が、環状通路 102 および環状吐出路 104 を通って環状吐出路 104 の下端開口から液滴生成管 100 の内部へ軸心部に向けて斜め下向きに吐出される。一方、開閉制御弁 108 を開き、圧縮空気源からエアー供給用配管 106 を通ってエアー導入管 90 へ圧縮空気を送給すると、圧縮空気は、エアー導入管 90 の下端吐出口から真っ直ぐ下向きに液滴生成管 100 の内部へ吐出される。そして、液滴生成管 100 の内部において、エッチング液に圧縮空気が衝突する。これにより、エッチング液と圧縮空気とが混合されて液滴が生成される。液滴生成管 100 内で生成された液滴 120 は、液滴生成管 100 の小径に形成された直管部を通過する間に直進性が付与され、液滴生成管 100 下端の噴射口 101 から真っ直ぐ下向きに噴出し、ウエハ W の表面へ噴射される。

【0067】

なお、この実施形態では、洗浄液供給機構 46 の二流体ノズル 48 を外部混合型の二流体ノズルとしているが、二流体ノズル 48 を、図 5 に示すような内部混合型の二流体ノズルとしてもよい。また、エッチング液供給機構 78 の二流体ノズル 80 を内部混合型の二流体ノズルとしているが、二流体ノズル 80 を、図 4 に示すような外部混合型の二流体ノズルとしてもよい。

【0068】

次に、上記した構成の基板処理装置を使用して半導体ウエハ W を洗浄する方法の 1 例について説明する。

【0069】

モータ 26 を駆動させて、スピンドル 10 上のウエハ W を水平面内で回転させる。また、ノズル移動機構 56 を駆動させて、二流体ノズル 48 をウエハ W の表面に対して接近させ、二流体ノズル 48 を水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル 48 をスピンドル 10 上のウエハ W の表面に沿ってウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル 48 から洗浄液（アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液）の液滴 77 をウエハ W の表面へ噴射する。アンモニア水（29% 溶液）と過酸化水素水（30% 溶液）と純水との混合割合（容積比率）は、例えばアンモニア水：過酸化水素水：純水＝1：

1：50～100とする。アンモニア水および過酸化水素水の各薬液成分の濃度は、前記比率に比べて高濃度でも低濃度でも洗浄効果を発揮するが、望ましくは、純水5に対してアンモニア水（29％溶液）を0.04～1、過酸化水素水（30％溶液）も0.04～1の範囲とし、この範囲のアンモニア水と過酸化水素水を用いることにより、より短時間で高い汚染除去効果が得られる。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。また同時に、ノズル34の上端吐出口からも、スピンベース10に保持されたウエハWの下面中央部に向けて純水等の洗浄液を吐出する。このウエハWの下面中央部への純水等の吐出は、以後も必要により実行される。

【0070】

次に、二流体ノズル48をウエハWの表面から離間させて、図1に二点鎖線で示すように円周壁部36の外方位置に退避させた後、ノズル移動機構78を駆動させて、二流体ノズル80を、図1に実線で示す退避位置から二点鎖線で示すウエハWの上方位置へ移動させた後、ウエハWの表面に対して接近させ、二流体ノズル80を水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル80を、回転するスピンベース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80から純水をウエハWの表面へ吐出する。この純水によるリンス処理は、例えば10秒程度行うようにすればよい。このとき、二流体ノズル80のエアー導入管90へ圧縮空気を送給して、二流体ノズル80から純水の液滴をウエハWの表面へ噴射するようにしてもよいし、二流体ノズル80のエアー導入管90への圧縮空気の送給を停止して、二流体ノズル80から純水をウエハWの表面へ吐出するようにしてもよい。なお、二流体ノズル80とは別に、純水専用の吐出ノズルを設置しておき、その吐出ノズルから純水をウエハWの表面へ吐出するようにしてもよい。

【0071】

純水による中間のリンス処理が終わると、引き続いて、二流体ノズル80を、回転するスピンベース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハWの表面へ噴射する。フッ酸（50％

溶液)と塩酸(35%溶液)と純水との混合割合(容積比率)は、例えばHF: HCl: 純水=1:40:200とする。なお、フッ酸(50%溶液)の比率は、HF: (HCl+純水)=1:100~1000の範囲とするのが好ましく、最も好ましいのはHF: (HCl+純水)=1:200である。また、塩酸(35%溶液)の比率は、HCl: 純水=1:3~25の範囲とするのが好ましく、最も好ましいのはHCl: 純水=1:5である。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。

【0072】

この処理によって、ウエハWのエッチング量が少なくても、十分に金属汚染物質を除去することができる。特に、これからの半導体デバイス製造プロセスでの洗浄工程では、ウエハに極力エッチング・ダメージを与えないことが必要になってくる。このため、5 Å以内のエッチング量、望ましくは2 Å以下のエッチング量で一連の洗浄処理を終えるように、薬液濃度によっては処理時間を調整するなど、エッチング条件を適切に決める必要がある。

【0073】

エッチング液による洗浄処理が終了すると、二流体ノズル80を、回転するスピンドル10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80から再び純水をウエハWの表面へ吐出して、最終の rins 処理を行った後、ウエハWを高速で回転させてスピン乾燥させる。

【0074】

なお、中間の純水 rins 処理を省略して、二流体ノズル48からの洗浄液の液滴噴射による洗浄処理を行った後、続いて、二流体ノズル80からのエッチング液の液滴噴射による洗浄処理を行うようにしてもよい。また、洗浄液の液滴噴射による洗浄処理→(中間の純水 rins 処理→)エッチング液の液滴噴射による洗浄処理→(中間の純水 rins 処理→)洗浄液の液滴噴射による洗浄処理→(中間の純水 rins 処理→)エッチング液の液滴噴射による洗浄処理→……最終の純水 rins 処理→スピン乾燥処理、といったように、洗浄液の液滴噴射による洗浄処理とエッチング液の液滴噴射による洗浄処理を複数回繰り返すようにようにして

もよい。

【0075】

また、上記した基板処理方法のように、過酸化水素水（酸化剤）を含むアンモニア水（アルカリ性液）の液滴噴射と塩酸を含むフッ酸（エッチング液）の液滴噴射とを組み合わせると、パーティクルおよび金属汚染物質の除去性能を最も高めることができるが、このような薬液の液滴噴射の組合せには限定されない。例えば、洗浄液として、過酸化水素水を含まないアンモニア水だけを単独で使用するようにしてもよい。この場合において、例えば純水5に対してアンモニア水（29%溶液）を0.02～0.6の範囲とすることが好ましい。

【0076】

なお、アンモニア水（アルカリ性液）単独で処理を行う場合には、ウエハの表面が荒れるリスクがあるので、やや薄い目の水溶液を用いた方がよい。ウエハの表面荒れがより大きなリスクとなる場合、例えばウエハの表面が自然酸化膜で被覆されておらずベアシリコン表面が洗浄処理前に露出しているような場合には、アンモニア水（アルカリ性液）単独の洗浄液の使用は避けて、過酸化水素等の酸化剤や界面活性剤を添加することが望ましい。

【0077】

また、アンモニア水に代えて他のアルカリ性液、例えばアミン類等の水溶液、例えばTMAH水溶液を使用することもできる。さらに、アンモニア水にTMAH水溶液を加えたものをアルカリ性液として使用することもできる。ここで、アンモニア水単独では、その濃度を高くしてもpH値を12以上に上げることは不可能であるが、TMAH水溶液をアンモニア水に加えることにより、アルカリ性液のpH値を12以上に上げることができる。そして、後述するように、アルカリ性液のpH値を好ましくは11以上、より好ましくは12以上とすることにより、特に金属汚染物質の除去性能をより一層高めることができる。なお、アルカリ性液のpH値を調製するのに、TMAH以外の有機アルカリあるいは無機アルカリを使用してもよい。

【0078】

さらに、塩酸を含むフッ酸（エッチング液）を使用する代わりに、フッ酸（エ

ッチング液) だけあるいは塩酸だけを単独で用いるようにしてもよい。塩酸を単独で用いる場合には、塩酸 (35% 溶液) の比率は、 $\text{HCl} : \text{純水} = 1 : 3 \sim 15$ の範囲とするのが好ましい。この範囲以下の濃度では、金属汚染物質の除去性能が低下したり、処理時間を長くする必要があったりする。また、エッチング液としてフッ酸以外のものを使用してもよい。さらに、塩酸に代えて他の酸性液、例えばクエン酸、シュウ酸などを使用することもできる。

【0079】

また、例えばシリコンウエハの表面やシリコン酸化膜の下地のエッチングを最も抑制しつつ、パーティクルおよび金属汚染物質をウエハ表面から除去するのには、酸化剤を含むアルカリ性液の液滴噴射と塩酸もしくは極く低濃度のエッチング液の液滴噴射とを組み合わせるとよい。

【0080】

図6は、洗浄液 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{純水}$) の液滴噴射による洗浄処理→エッチング液 ($\text{HF} + \text{HCl}$) の液滴噴射による洗浄処理を、洗浄液の pH 値を変化させて行ったときの、金属汚染物質の除去性能を比較した図である。図に示したグラフにおいて、縦軸は金属汚染物質の残存量 (atoms/cm^2) を示す。使用した洗浄液の組成は、 NH_4OH (29% 水溶液) : H_2O_2 (30% 水溶液) : 純水 = 1 : 1 : 100 であり、エッチング液の組成は、 HF (50% 水溶液) : HCl (35% 水溶液) : 純水 = 1 : 40 : 200 である。また、二流体ノズル 48、80 からの吐出流量は、それぞれ 100 cc/min であって、洗浄液の液滴噴射時間は、20 秒間または 10 秒間であり、エッチング液の液滴噴射時間も、20 秒間または 10 秒間である。また、pH 10.5 の洗浄液については、TMAH 水溶液を添加せず、pH 11 の洗浄液については、TMAH 水溶液 (25% 溶液) を、 $\text{TMAH} : (\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{純水}) = 1 : (1 : 1 : 100)$ の混合割合 (容積比率) で添加し、pH 12 の洗浄液については、TMAH 水溶液を、 $\text{TMAH} : (\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{純水}) = 3 : (1 : 1 : 100)$ の混合割合で添加し、pH 13 の洗浄液については、TMAH 水溶液を、 $\text{TMAH} : (\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{純水}) = 7 : (1 : 1 : 100)$ の混合割合で添加して、それぞれの洗浄液を調製した。検出には、全反射蛍光 X

線分析装置を用いた。

【0081】

図6に示した結果から解るように、銅 (Cu) については、いずれの処理でも検出限界以下まで除去可能であった。一方、クロム (Cr) については、pH 10.5の洗浄液を使用した処理では、除去可能ではあるが、洗浄液の液滴噴射およびエッチング液の液滴噴射をそれぞれ20秒間行っても、検出限界を下回らなかった。これに対し、以下までは除去することができなかった。また、pH 11の洗浄液を使用した処理では、洗浄液の液滴噴射およびエッチング液の液滴噴射をそれぞれ10秒間行っただけでは、検出限界を下回らなかった。これに対し、pH 12以上の洗浄液を使用した処理では、洗浄液の液滴噴射およびエッチング液の液滴噴射をそれぞれ10秒間行っただけで、検出限界以下まで除去可能であった。

【0082】

また、図7は、Cu、Cr以外の金属汚染物質の除去性能についても評価した結果を示す図である。使用した洗浄液およびエッチング液の各組成は、図6に示した実験と同じであり、洗浄液としてpH 12のものを使用した。また、二流体ノズル48、80からの吐出流量は、それぞれ100cc/minであり、洗浄液およびエッチング液の各液滴噴射時間は、それぞれ10秒間である。いずれの金属汚染物質についても、全反射蛍光X線分析装置の検出限界以下まで除去可能であった。

【0083】

この基板処理方法は、パーティクル除去性能の観点からは広い条件範囲で良好な結果を示すが、上記したように、金属汚染物質の除去性能の面からみると、金属汚染物質を除去可能ではあるが、最適な条件範囲が存在する。

【0084】

次に、図1に示した装置において洗浄液供給機構46を備えていない基板処理装置(図3を参考)を使用して半導体ウエハWを洗浄する方法の1例について説明する。

【0085】

上記したように、スピンスペース 10 上のウエハ W を水平面内で回転させ、二流体ノズル 80 をウエハ W の表面に接近させた状態で水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル 80 を、回転するスピンスペース 10 上のウエハ W の表面に沿ってウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル 80 からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハ W の表面へ噴射する。フッ酸（50%溶液）と塩酸（35%溶液）と純水との混合割合（容積比率）は、例えば HF : HCl : 純水 = 1 : 25 ~ 40 : 200 とする。なお、フッ酸の比率は、HF : (HCl + 純水) = 1 : 50 ~ 500 の範囲とするのが好ましい。また、塩酸の比率は、HCl : 純水 = 1 : 5 ~ 75 の範囲とするのが好ましい。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。また同時に、ノズル 34 の上端吐出口からも、スピンスペース 10 に保持されたウエハ W の下面中央部に向けて純水等の洗浄液を吐出する。このウエハ W の下面中央部への純水等の吐出は、以後も必要により実行される。

【0086】

エッチング液による洗浄処理が終了すると、二流体ノズル 80 を、回転するスピンスペース 10 上のウエハ W の表面に沿ってウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル 80 から純水をウエハ W の表面へ吐出する。このときは、二流体ノズル 80 のエアードライ管 90 への圧縮空気の送給を停止する。なお、二流体ノズル 80 とは別に、純水専用の吐出ノズルを設置しておき、その吐出ノズルから純水をウエハ W の表面へ吐出するようにしてもよい。リンス処理が終了すると、ウエハ W を高速で回転させてスピン乾燥させる。

【0087】

この基板処理方法は、ウエハの表面に既に自然酸化膜が形成されているような場合に好適であり、エッチング液によってウエハ表面の酸化膜が選択的にエッチングされることにより、ウエハの表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共にウエハ表面から除去されるとともに、ウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）されることとなる。ただし、この方法では、例えばシリコンウエハの表面を洗浄処理する場合に、ベアシリコン表面が露出するまではエッチングしないようにする必要がある。

【0088】

なお、エッチング液として、塩酸を含まないエッチング液だけを使用するようにしてもよい。また、エッチング液としてフッ酸以外のものを使用してもよい。さらに、塩酸に代えて他の酸性液、例えばクエン酸、シュウ酸などを使用することもできる。

【0089】

図8は、二流体ノズル80からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハWの表面へ噴射してウエハWを処理したときにおけるエッチング特性を、従来の棒状ノズルからエッチング液をウエハWの表面へ吐出してウエハWを処理した場合と比較した図である。図に示したグラフにおいて、横軸が処理時間であり、縦軸がエッチング深さ（nm）である。実験に供したウエハは、直径が8インチで、その表面に熱酸化膜を形成したものである。使用したエッチング液の組成は、いずれも、HF（50%水溶液）：HCl（35%水溶液）：純水＝1：41：207である。また、二流体ノズル80からのエッチング液の吐出流量は、100cc/minであり、棒状ノズルからのエッチング液の吐出流量は、1500cc/minである。図に示した結果から解るように、二流体ノズル80を使用することにより、従来の棒状ノズルを使用した場合の15分の1程度のエッチング液の使用量でも、棒状ノズルを使用した場合と同等のエッチング特性が得られた。なお、この条件下では、二流体ノズル80からのエッチング液の吐出流量は、50cc/min～130cc/minの範囲において良好な結果が得られた。

【0090】

また、図9は、二流体ノズル80からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハWの表面へ噴射してウエハWを処理したときにおける面内均一性について評価した結果を示す図である。図に示したグラフにおいて、横軸がウエハの中心からの距離であり、縦軸がエッチング深さ（nm）である。実験に供したウエハは、直径が8インチで、その表面に熱酸化膜を形成したものである。使用したエッチング液の組成は、いずれも、HF（50%水溶液）：HCl（35%水溶液）：純水＝1：40：200である。また、二流体ノズル8

0 からのエッチング液の吐出流量は、1 0 0 c c / m i n である。図に示した結果から解るように、二流体ノズル 8 0 を使用しても、ウエハ面内のエッチング均一性が影響を受けることはなく、エッチング量が僅かであるときでも、エッチングの良好な面内均一性が得られた。

【 0 0 9 1 】

【発明の効果】

請求項 1 および請求項 1 0 に係る各発明の基板処理方法によると、枚葉方式で基板の洗浄を行う場合において、基板の表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的にかつ短時間で除去することができ、基板表面のエッチング量が多くなることもなく、薬液の使用量も少なくすることができる。

【 0 0 9 2 】

請求項 2 ないし請求項 4 に係る各発明の方法では、請求項 1 に係る発明の上記効果が確実に得られる。

【 0 0 9 3 】

また、請求項 4 に係る発明の方法では、アルカリ性液の p H 値を 1 2 以上に上げることができ、このため、請求項 5 に係る発明の方法のように、アルカリ性液の p H 値を 1 2 以上とすることにより、特に金属汚染物質の除去性能をより高めることができる。

【 0 0 9 4 】

請求項 6 および請求項 7 に係る各発明の方法では、基板の表面に付着した金属汚染物質やパーティクルを完全に除去することができる。

【 0 0 9 5 】

また、請求項 7 および請求項 8 に係る発明の方法では、アルカリ性液が過酸化水素や表面活性剤を含むことにより、基板の表面荒れを低減させることができ、洗浄処理後においても処理前と同等の基板表面の粗さ（滑らかさ）を維持することができる。

【 0 0 9 6 】

請求項 9 に係る発明の方法では、基板の表面からパーティクルをより完全に除去することができ、また、金属汚染物質をより効果的に基板表面から除去するこ

とができる。

【0097】

請求項11に係る発明の方法では、請求項1および請求項10に係る各発明の上記効果が確実に得られる。

【0098】

請求項12に係る発明の方法では、請求項1および請求項10に係る各発明の上記効果が確実に得られる。

【0099】

請求項13および請求項21に係る各発明の基板処理装置を使用すると、請求項1および請求項10に係る各発明の方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0100】

請求項14ないし請求項16に係る各発明の装置では、請求項2ないし請求項4に係る各発明の方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0101】

請求項17に係る発明の装置では、請求項5に係る発明の方法を好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0102】

請求項18および請求項19に係る各発明の装置では、請求項6および請求項7に係る各発明の方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0103】

請求項20に係る発明の装置では、請求項8に係る発明の方法を好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0104】

請求項22に係る発明の装置では、請求項11に係る発明の方法を好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0105】

請求項 2 3 に係る発明の装置では、請求項 1 2 に係る発明の方法を好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の構成の 1 例を示す平面図である。

【図 2】

図 1 中に矢印 A で示す方向から見た基板処理装置の要部を端面で示した概略構成図である。

【図 3】

図 1 中に矢印 B で示す方向から見た基板処理装置の要部を端面で示した概略構成図である。

【図 4】

図 1 に示した基板処理装置における洗浄液供給機構の二流体ノズルの構成の 1 例を示す縦断面図である。

【図 5】

図 1 に示した基板処理装置におけるエッチング液供給機構の二流体ノズルの構成の 1 例を示す縦断面図である。

【図 6】

図 1 に示した基板処理装置を使用して基板の洗浄を行ったときの金属汚染物質の除去性能を比較した図である。

【図 7】

同じく、金属汚染物質の除去性能について評価した結果を示す図である。

【図 8】

図 1 に示した基板処理装置を使用して基板の洗浄を行ったときのエッチング特性を示す図である。

【図 9】

図 1 に示した基板処理装置を使用して基板の洗浄を行ったときの面内均一性について評価した結果を示す図である。

【符号の説明】

W 半導体ウエハ

1 0 スピンベース

1 2 チャックピン

1 6 円筒状回転支軸

2 0 ケーシング

2 6 モータ

3 6 円筒壁部

3 8 底壁部

4 0 回収槽

4 6 洗浄液供給機構

4 8 洗浄液供給機構の二流体ノズル

5 0、8 2 アーム

5 2、8 4 アーム保持部

5 4、8 6 回転支軸

5 6、8 8 ノズル移動機構

5 8 液体供給ノズル部

6 2 気体供給ノズル部

6 6 噴射口

6 8 洗浄液供給用配管

7 0、7 6、1 0 8、1 1 6、1 1 8 開閉制御弁

7 2 気体供給ノズル部のエアー導入管

7 4、1 0 6 エアー供給用配管

7 7 洗浄液の液滴

7 8 エッチング液供給機構

8 0 エッチング液供給機構の二流体ノズル

9 0 エアー導入管

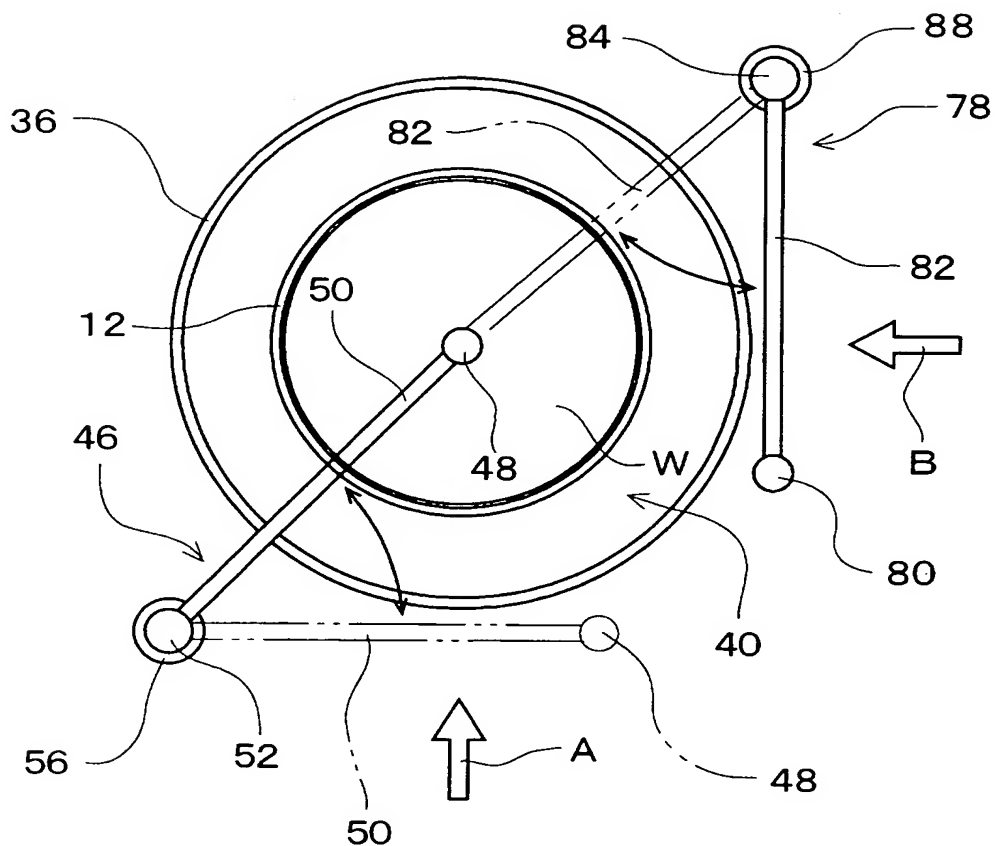
9 4 液体導入筒

9 6 液体導入管部

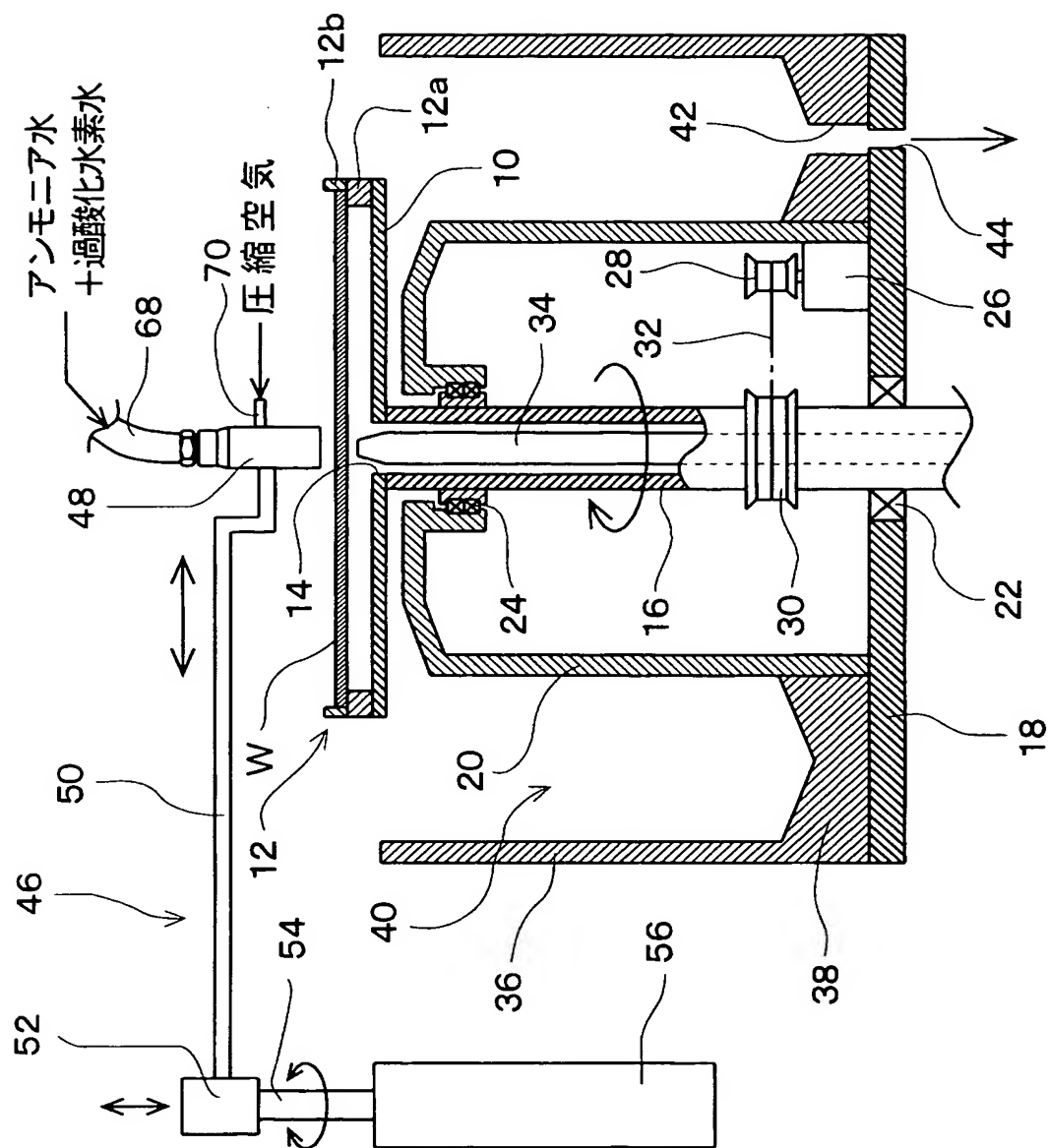
- 1 0 0 液滴生成管
- 1 0 1 液滴生成管の噴射口
- 1 0 2 環状通路
- 1 0 4 環状吐出路
- 1 1 0 液体供給用配管
- 1 1 2 エッチング液供給用配管
- 1 1 4 純水供給用配管
- 1 2 0 エッチング液の液滴

【書類名】 図面

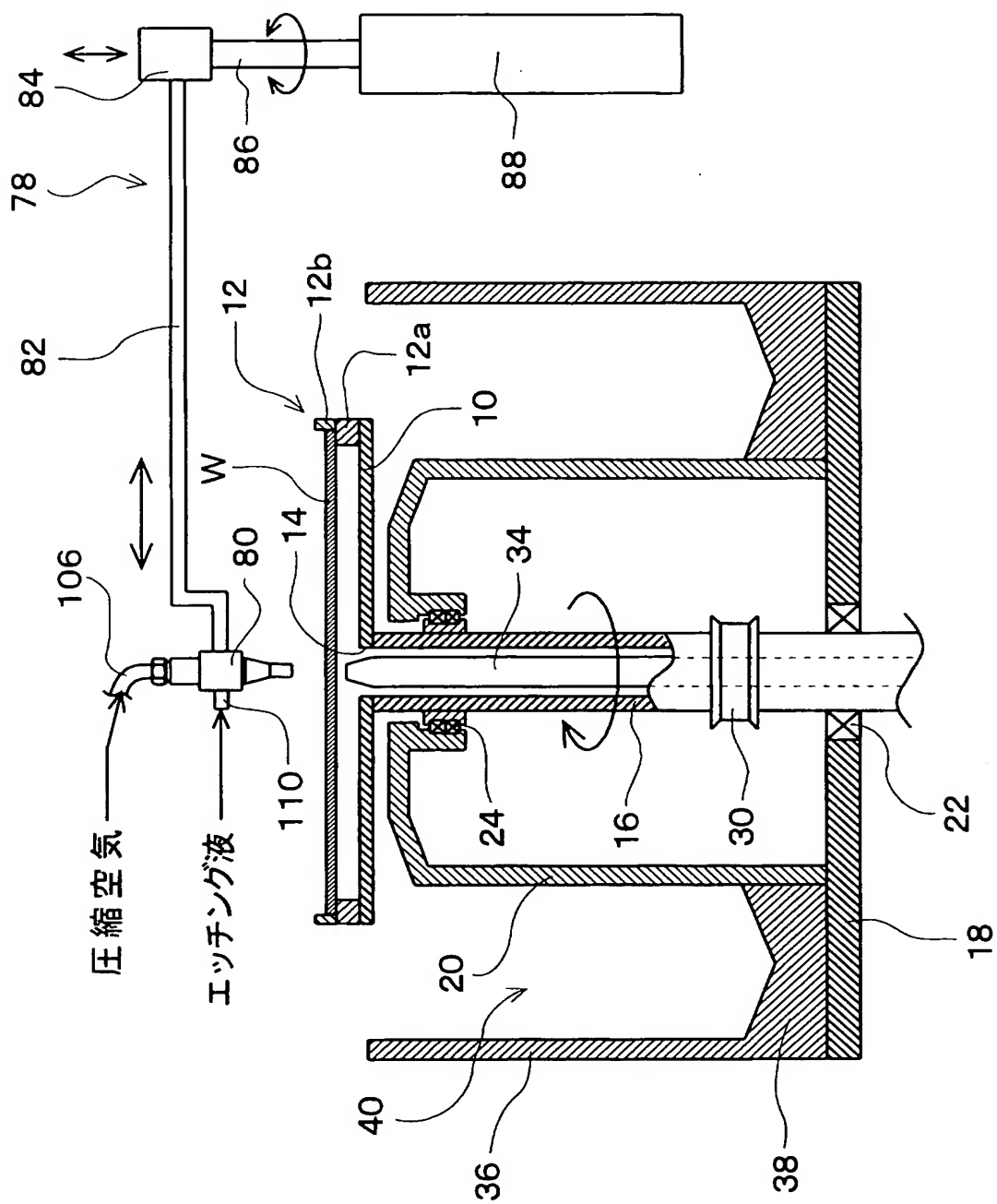
【図 1】



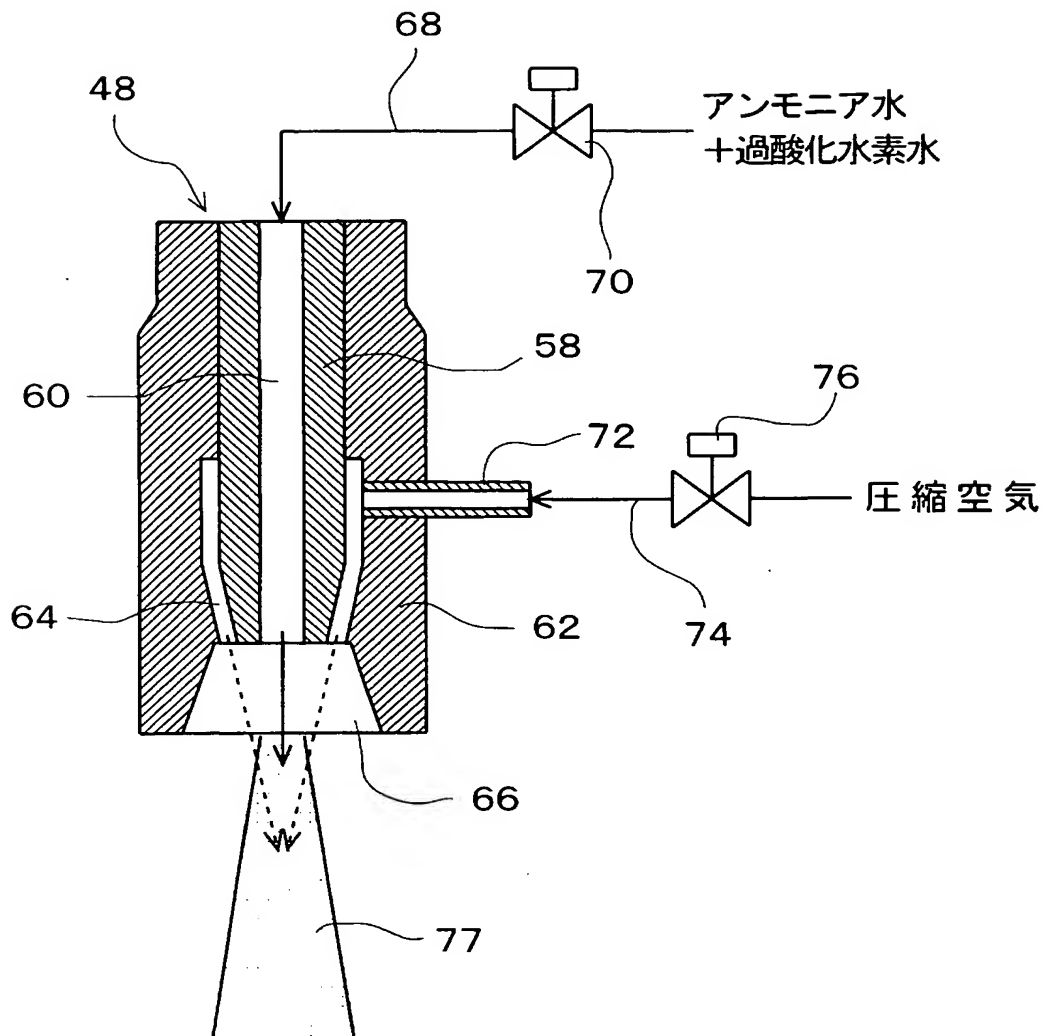
【図 2】



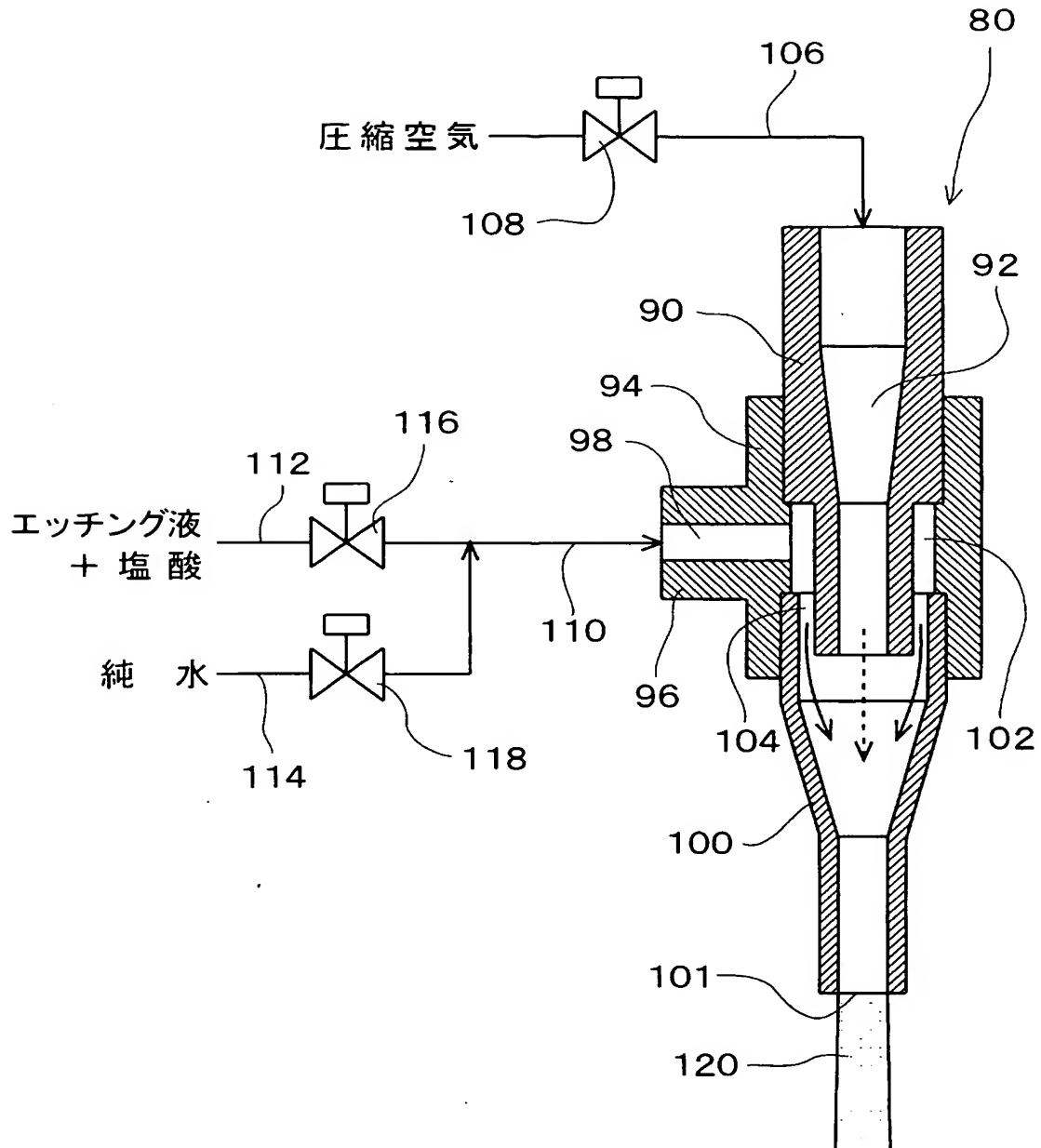
【図 3】



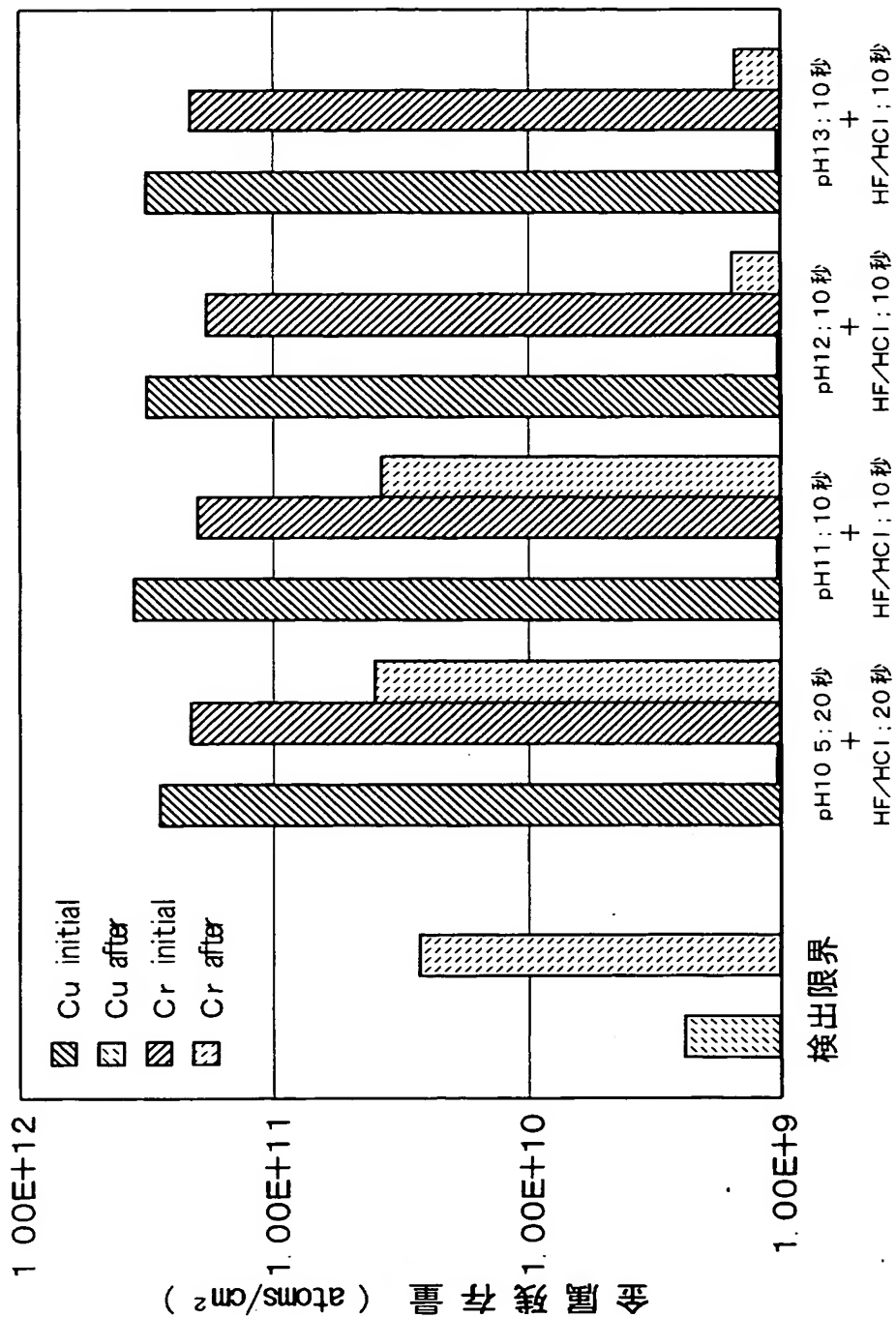
【図 4】



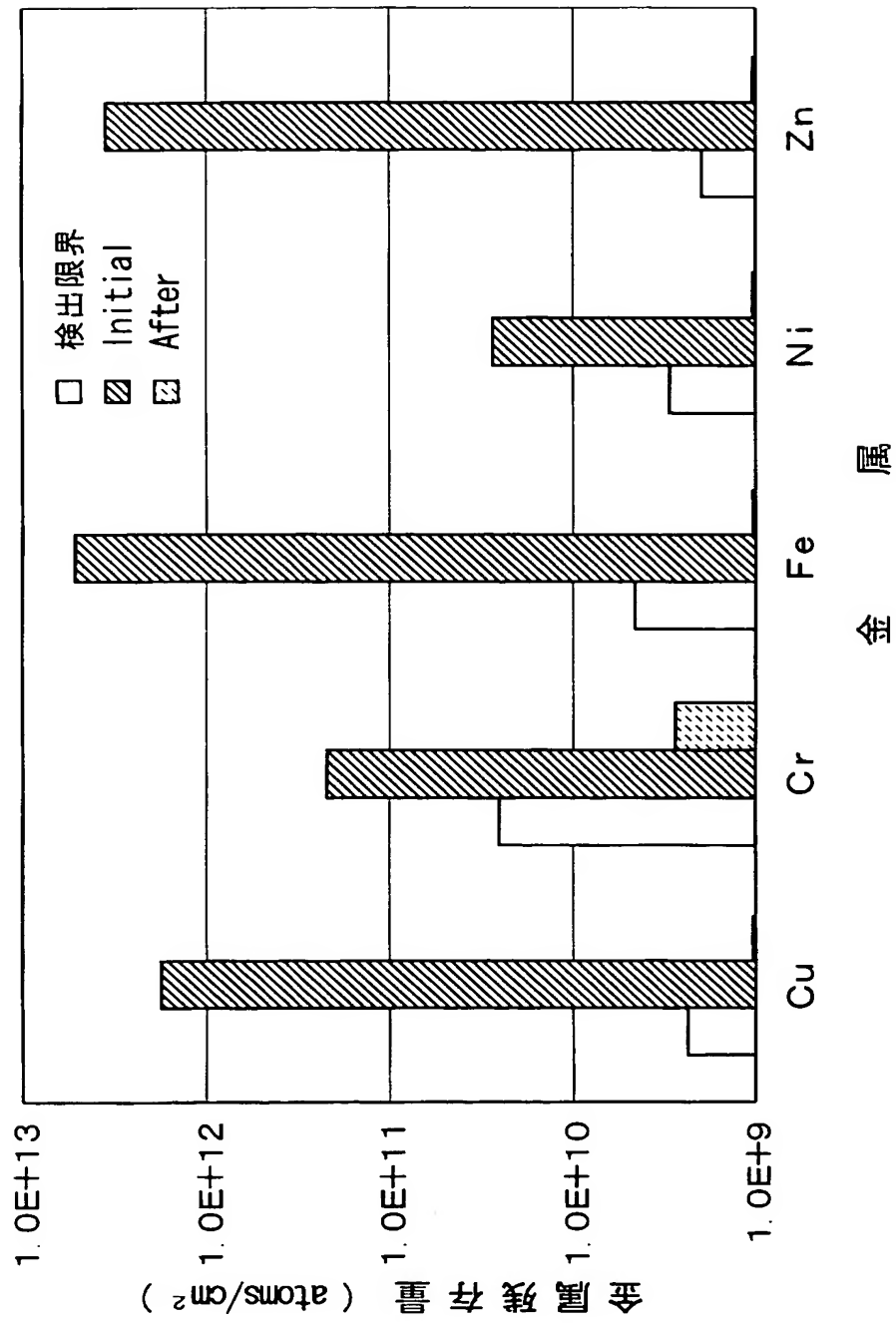
【図 5】



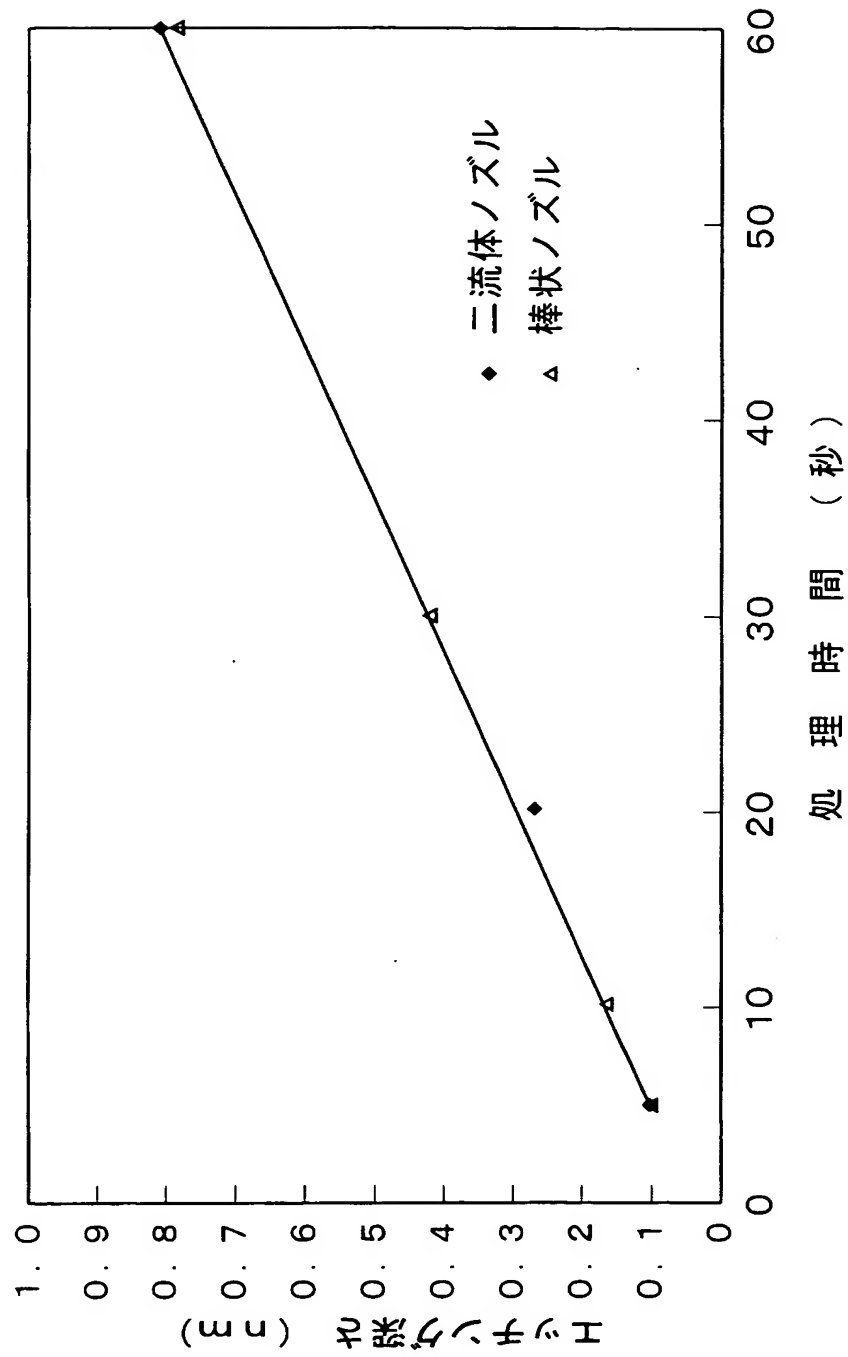
【図 6】



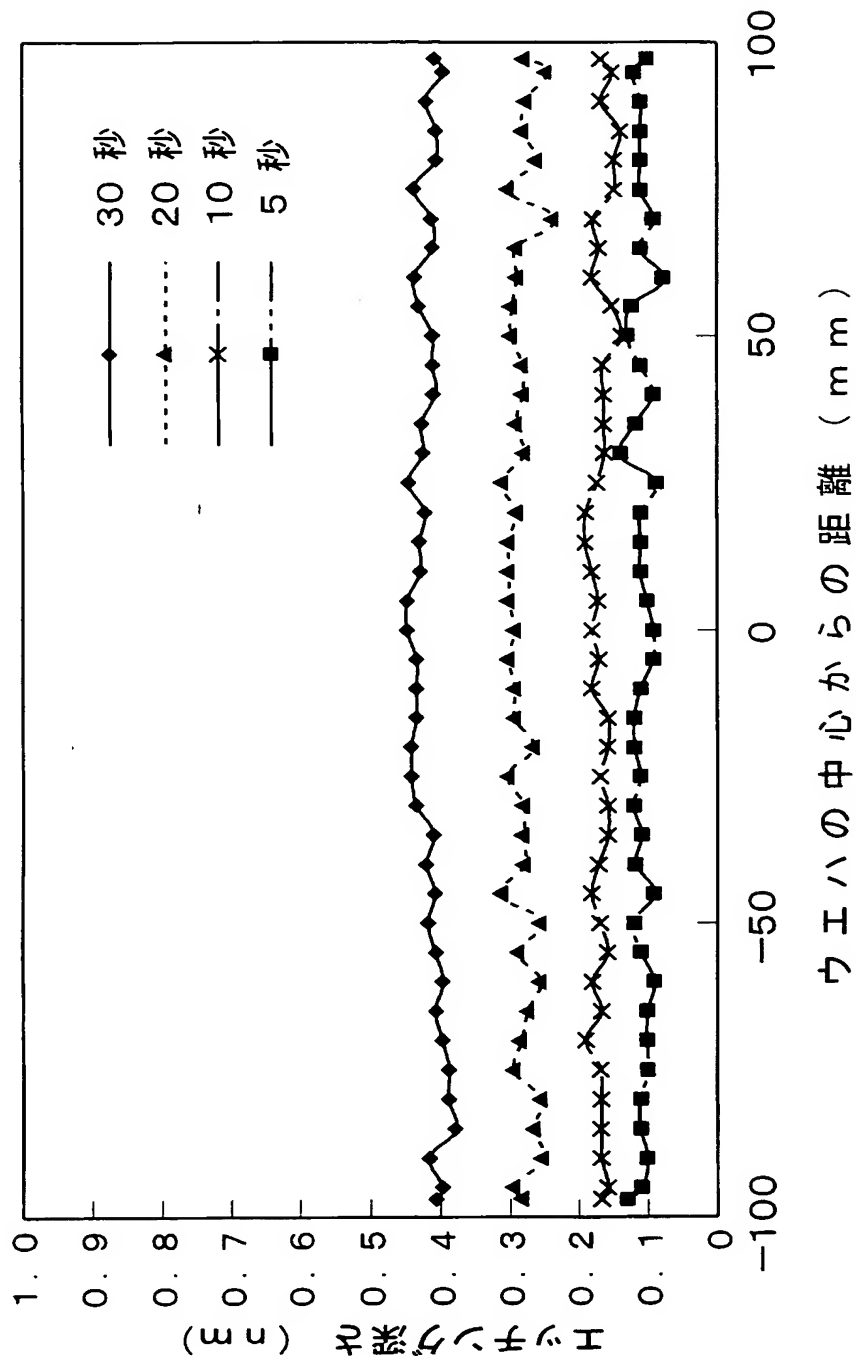
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 枚葉方式で基板の洗浄を行う場合に、基板表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的に短時間で除去でき、基板表面のエッチング量が多くなることもない方法を提供する。

【解決手段】 第1の二流体ノズル48により、アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板Wの表面へ噴射する第1の工程と、第2の二流体ノズル80により、塩酸またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板表面へ噴射する第2の工程とを有する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 4 8 7 5
受付番号	5 0 3 0 0 4 4 5 9 0 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月19日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 7 4 8 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 7 5 5 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の
1

氏 名

大日本スクリーン製造株式会社